Ueber einige Derivate

des

Caprolactons.

INAUGURAL-DISSERTATION

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

KAISER WILHELMS-UNIVERSITÄT STRASSBURG

zur Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt von

Hermann Dubois,
aus Bingen am Rhein.

Strassburg 1886.
Druck von M. DuMont-Schauberg.

Ueber einige Derivate

des

Caprolactons.

INAUGURAL-DISSERTATION

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

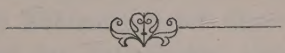
der

KAISER WILHELMS-UNIVERSITÄT STRASSBURG

zur Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt von

Hermann Dubois,
aus Bingen am Rhein.



Strassburg 1886.
Druck von M. DuMont-Schauberg.

Nachstehende Untersuchung wurde im chemischen Universitäts-Laboratorium zu Strassburg auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. Fittig ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer für den mir so reichlich ertheilten Rath und Beistand meinen innigsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Seit einer Reihe von Jahren bildet die Gruppe der Lactone im hiesigen Laboratorium den Gegenstand ausgedehnter Untersuchungen. Nachdem die Constitution derselben durch eine Reihe von Arbeiten mit Sicherheit festgestellt war, trat die Untersuchung ihres chemischen Verhaltens in den Vordergrund. Auch hierüber liegen bereits einige Arbeiten vor. Dieselben lassen jedoch noch manche interessante Frage zu beantworten.

Zwei Reaktionen galt es vor allem aufzuklären, deren Untersuchung schon mehrfach in Angriff genommen, aber nicht in wünschenswerther Weise zum Abschluss gebracht war. Ich meine das Verhalten der Lactone gegen Ammoniak und gegen Natrium resp. Natriumäthylat.

Die ersten Versuche hierüber stammen von Hjelt.[1]) Derselbe erhitzte Caprolacton mit alkohol. Ammoniak in Röhren auf 150°, konnte aber kein Einwirkungsproduct isoliren. Auch beim Behandeln der Bromcapronsäure mit wässrigem Ammoniak gelangte er zu keinem Resultate.

Später erhielt Rühlmann[2]) bei Einwirkung von alkohol. Ammoniak auf das Valerolacton einen stickstoffhaltigen Körper, dessen Natur und Zusammensetzung er jedoch nicht feststellen konnte.

---

[1]) Ann. d. Chemie 208, 71.

[2]) Dissertation, Strassburg 1883.

Von grösserem Interesse sind die Untersuchungen, welche über das Verhalten einiger Lactone gegen Natrium resp. Natriumäthylat vorliegen.

Schon Bredt [1]) liess kurz nach Entdeckung der Lactone Natrium auf das Isocaprolacton einwirken und gelangte zu einer festen Natriumverbindung, mittelst deren er homologe Lactone darzustellen suchte. Er konnte jedoch keine analysenreine Körper isoliren.

G. Ebert [2]) untersuchte dann die Einwirkung von Natriumäthylat auf ein δ-Lacton, das Cumarin. Er fand, dass Natriumäthylat in der Kälte nicht auf dasselbe einwirkt, in der Wärme jedoch eine feste Natriumverbindung entsteht, welche beim Ansäuren Cumarin ausscheidet. Durch Erwärmen dieser Natriumverbindung mit Jodäthyl erhielt er die Aethylcumarinsäure.

Dass auch die Lactonsäuren mit Natrium reagiren, zeigte Roser [3]) in seiner Arbeit über die Terebinsäure. Sowohl mit Natrium wie mit Natriumäthylat entsteht aus letzterer die isomere, zweibasische Teraconsäure.

Auch bei der trockenen Destillation der Terebinsäure entsteht, wie Geissler [4]) nachweisen konnte, eine geringe Menge von Teraconsäure.

Bis jetzt ist nur noch ein derartiger Uebergang bekannt. Es ist die von Swarts [5]) beobachtete Bildung von Citraconsäure-Anhydrid bei der Destillation der Paraconsäure.

Alle übrigen bis jetzt bekannten Lactonsäuren spalten bei der trockenen Destillation Kohlensäure ab unter Bil-

---

[1]) Ann. d. Chemie 208, 58.
[2]) Ann. d. Chemie 216, 141.
[3]) Ann. d. Chemie 220, 254.
[4]) Ann. d. Chemie 208, 50.
[5]) Zeitschrift f. Chemie 1867, S. 651.

dung von einbasischen, ungesättigten Säuren, resp. von Lactonen.

Es ist noch zu entscheiden, ob die von Roser aufgefundene Reaction mit Natriumäthylat sich allgemein zur Umwandlung der Lactonsäuren in die isomeren zweibasischen Säuren anwenden lässt.

Verhalten sich die γ-Lactone gegen Natrium resp. Natriumäthylat der Terebinsäure oder dem Cumarin analog? Dies war die Frage, welche sich nun aufwerfen musste.

Bis vor Kurzem war kein Uebergang von Lactonen in die isomere ungesättigte Säure bekannt. Erst Erdmann [1]) gibt in seiner kürzlich publicirten Arbeit an, bei Einwirkung von Natriumäthylat auf das Isocaprolacton eine mit der Brenzterebinsäure isomere Säure erhalten zu haben.

Es war also wünschenswerth, unsere Kenntnisse über das Verhalten der Lactone gegen Natrium und gegen Ammoniak zu erweitern. Herr Professor Fittig veranlasste mich desshalb, die Untersuchung des Caprolactons nach dieser Richtung hin zu übernehmen. Dieses Lacton schien in Folge seiner einfachen Constitution und seiner leichten Darstellungsweise besonders zu den beabsichtigten Versuchen geeignet zu sein.

---

[1]) Ann. d. Chemie 228, 185.

Darstellung des Caprolactons.

Eine kleine Menge des Lactons wurde aus Bromcapronsäure, der bei weitem grössere Theil durch Erhitzen von Hydrosorbinsäure mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt.

Die verwendete Hydrosorbinsäure wurde aus Sorbinsäure nach den Angaben von Fittig und Barringer [1]) gewonnen.

Erdmann [2]) beobachtete zuerst, dass beim Erhitzen einer ungesättigten Säure mit Schwefelsäure das isomere Lacton entsteht. Er verwandelte so die Phenylisocrotonsäure in das Phenylbutyrolacton.

Nach Morris [3]) liefert jedoch das von Jayne [4]) angegebene Verfahren zur Darstellung des Phenylbutyrolactons (Zersetzung der Phenyl-γ-brombuttersäure) eine bessere Ausbeute als obiges.

Zur Darstellung des Caprolactons ist die Schwefelsäure-Methode, wie die nachstehenden Versuche gezeigt haben, mit Vortheil anzuwenden, indem sie die Darstellungsweise aus Monobromcapronsäure nicht nur an Einfachheit, sondern auch an Ausbeute übertrifft.

---

[1]) Ann. d. Chemie 161, 309.
[2]) Daselbst 227, 259.
[3]) Dissertation, Strassburg 1884.
[4]) Ann. d. Chemie 208, 121; 216, 103.

Zur Ausführung dieser Methode erhitzt man die Hydrosorbinsäure mit der fünffachen Menge verdünnter Schwefelsäure (gleiche Volumina H^2SO^4 und H^2O) in einem Kölbchen mit aufsteigendem Rohre unter häufigem Umschütteln. In der Nähe des Siedepunktes tritt fast momentan Lösung ein; die Flüssigkeit färbt sich gelb. Man verdünnt nun mit Wasser, erhitzt einige Minuten zum Sieden und schüttelt nach dem Wiedererkalten die Lösung 6 bis 8mal tüchtig mit Aether. [1])

Der Aether hinterlässt ein gelbes, leichtflüssiges Oel, welches den charakteristischen Geruch des Caprolactons hat. Nach Reinigen mit verdünnter Sodalösung wurde dasselbe destillirt. Es ging vollständig bei 220° über, war also reines Caprolacton.

Aus der Sodalösung konnten neben etwas unveränderter Hydrosorbinsäure zwei mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Säuren von syrupförmiger Beschaffenheit gewonnen werden. Die eine dieser Säuren ist in Wasser leichtlöslich, die andere schwerlöslich. Ebenso verhalten sich ihre Kalksalze. Diese Producte wurden nicht näher untersucht.

Aus 10gr Hydrosorbinsäure wurden auf diese Weise erhalten:

8 gr Caprolacton.
0,5 gr Säure (mit Wasserdämpfen nicht flüchtig).
0,5 gr unveränderter Hydrosorbinsäure.

Um zu prüfen, ob das Caprolacton sich bei längerer Einwirkung von Schwefelsäure dem Phenylbutyrolacton analog [2]) in eine polymere Säure verwandeln lasse, wurde das-

---

[1]) Schüttelt man ohne vorheriges Kochen aus, so lässt sich nur ein Theil des Lactons ausziehen. Es scheint eine Verbindung des letzteren mit Schwefelsäure in der Lösung zu sein, welche durch Wasser erst beim Erwärmen völlig zersetzt wird. (Siehe Annalen 227, 261, Anmerkung).

[2]) Ann. d. Chemie 227, 258.

selbe erst einige Stunden, dann mehrere Tage lang mit Schwefelsäure von den verschiedensten Concentrationen zum Sieden erhitzt. Bei allen diesen Versuchen blieb das Lacton zum grössten Theil unverändert. Neben etwas Harz entstanden immer geringe Mengen zweier Säuren von syrupöser Beschaffenheit, welche wahrscheinlich mit den bei Darstellung des Lactons erwähnten Producten identisch sind.

Wird das Lacton mit verdünnter Schwefelsäure (2 Vol. SO^4H^2 auf 3 Vol. H^2O) in einer zugeschmolzenen Röhre auf 150° erhitzt, so tritt vollständige Zersetzung unter Abscheidung von Kohle ein. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Lacton unter starker Erwärmung auf. Beim Erwärmen der mit Wasser verdünnten Lösung scheidet es sich unverändert wieder ab.

Auch durch Erhitzen mit Salzsäure lässt sich die Hydrosorbinsäure glatt in das Caprolacton überführen. 5 gr Hydrosorbinsäure wurden mit der fünffachen Menge verdünnter Salzsäure (20 procentig) in einem mit Rückflusskühler versehenen Kölbchen zum Sieden erhitzt. Nach drei Stunden hatte sich die aufschwimmende Oelschicht völlig gelöst. Nach Verdünnen mit Wasser und kurzem Aufkochen wurde das gebildete Lacton der Flüssigkeit durch Aether entzogen, der Aetherrückstand mit Sodalösung gereinigt und dann destillirt. Er ging vom ersten bis zum letzten Tropfen bei 220° über. Auf diese Weise wurden 4 gr Caprolacton erhalten. Die Ausbeute ist also hier dieselbe, wie bei Anwendung von Schwefelsäure.

Wie schon erwähnt, wurde ein kleiner Theil des Caprolactons aus der Monobromcapronsäure nach den Angaben von Fittig und Hjelt [1]) dargestellt. Aus 23 gr Hydrosorbinsäure erhielt ich 38 gr Bromcapronsäure (die

[1]) Ann. d. Chemie 208, 67.

Theorie verlangt 39,7 gr) und aus letzterer durch Zersetzung 15 gr Lacton, also 65 Procent der theoretisch verlangten Ausbeute.

Einwirkung von Ammoniak auf das Caprolacton.

I. Verhalten gegen alkoholisches Ammoniak.

Wird eine Lösung des Lactons in absolutem Alkohol mit trockenem Ammoniakgas gesättigt und dann in einer zugeschmolzenen Röhre mehrere Stunden auf 100° erhitzt, so bleibt nach dem Verdunsten des überschüssigen Alkohols und Ammoniaks im Vakuum ein Syrup zurück, welcher nach und nach zu einer weissen krystallinischen Masse erstarrt. Das so erhaltene Product ist äusserst zerfliesslich an feuchter Luft. Nach mehrmaligem Ausschütteln jedoch mit wasser- und alkoholfreiem Aether und Umkrystallisiren aus Chloroform ist die Substanz rein und vollkommen luftbeständig.

0,2935 gr Substanz gaben 0,5901 gr CO^2 und 0,2662 gr H^2O.

0,2680 gr Substanz gaben 25,5 Cc. feuchten Stickstoff bei 17° und 750 mm. Druck.

Berechnet für: $C^6H^{13}O^2N$:		Gefunden: I.	II.
C	54,98	54,82	—
H	9,92	10,08	—
N	10,69	—	10,88.

Der Körper ist also durch Vereinigung von 1 Molekül Lacton mit 1 Molekül Ammoniak entstanden.

Eigenschaften der Ammoniakverbindung.

In Wasser und Alkohol ist dieselbe äusserst leicht, in Aether und Schwefelkohlenstoff dagegen schwer löslich. Am besten lässt sie sich aus Chloroform umkrystallisiren, wovon sie in der Wärme in ziemlicher Menge aufgenommen wird, während sie sich beim Abkühlen der Lösung vollständig in farblosen, dickprismatischen Krystallen ausscheidet.

Der Schmelzpunkt liegt bei 74°.

Wird die Verbindung mit Natronlauge versetzt, so entwickelt sich schon in der Kälte sofort Ammoniak. Auch verdünnte Mineralsäuren zersetzen den Körper rasch schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Caprolacton.

Erhitzt man die Ammoniakverbindung in einem Destillirkölbchen im Paraffinbade, so beginnt bei 158° die Zersetzung unter Ammoniakentwicklung. Durch allmähliches Steigern der Temperatur auf 170° konnten 4 gr des Körpers in etwa 4 Stunden völlig zersetzt werden. Nach beendeter Ammoniakentwicklung wurde die Temperatur auf 220° erhöht. Der ganze Rückstand destillirte als reines Caprolacton über.

In der Hoffnung, zu einer Acetylverbindung des Ammoniakderivates zu gelangen, wurden 2 gr desselben mit 2 gr Essigsäure-Anhydrid versetzt. Es trat sofort Lösung ein; die Flüssigkeit erwärmte sich nicht. Nach dreistündigem Erhitzen auf dem Wasserbad unter Abhaltung von Feuchtigkeit wurde die Lösung in's Vakuum über Kalk gebracht und öfters absoluter Alkohol zugesetzt, um das überschüssige Anhydrid möglichst rasch zu entfernen. Nach sechswöchentlichem Stehen erstarrte die Flüssigkeit zu

einer krystallinischen Masse. Dieselbe wurde nach Abpressen und mehrmaligem Schütteln mit absolutem Aether aus Chloroform umkrystallisirt. Die so gereinigte Verbindung schmolz bei 74° ; bei 158° begann die Zersetzung. Das Ammoniakderivat war also unverändert geblieben.

Versuche, durch Mischen concentrirter wässriger und alkoholischer Lösungen von Kupferacetat und der Ammoniakverbindung ein Kupfersalz der letzteren darzustellen, waren ebenfalls erfolglos.

II. Verhalten gegen wässriges Ammoniak.

Bei Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf das Caprolacton war die Bildung von oxycapronsaurem Ammonium zu erwarten.

Behandelt man das Lacton in der Kälte mit concentrirtem wässrigem Ammoniak unter häufigem Umschütteln, so löst es sich langsam auf. Beim Verdunsten dieser Lösung im Vakuum über Schwefelsäure scheidet sich eine krystallinische Verbindung ab, welche nach zweimaligem Schütteln mit Aether vollkommen luftbeständig ist und den Schmelzpunkt 74° zeigt. Auch in seinen übrigen Eigenschaften ist der Körper mit dem Amidoderivat identisch.

Zur Sicherheit wurde noch eine Elementaranalyse ausgeführt:

0,2155 gr Substanz gaben 0,4337 gr CO^2 und 0,1933 gr H^2O.

	Berechnet für: $C^6H^{13}O^2N$:	Gefunden:
C	54,98	54,89
H	9,92	9,97.

Das Ammoniak, welches sich sonst in seinen basischen Eigenschaften den Alkalien und alkalischen Erden so ähnlich verhält, zeigt also hier ein ganz abweichendes Verhalten.

Erwärmt man eine wässrige Lösung der Ammoniakverbindung kurze Zeit auf dem Dampfbade und verdunstet sie dann im Vakuum, so scheidet sich der Körper unverändert aus. Oxysaures Salz wird auch hierbei nicht gebildet.

Beim Kochen ihrer wässrigen Lösung zersetzt sich die Substanz langsam in Lacton und Ammoniak. 4 gr wurden in der 15fachen Menge Wasser gelöst und die Lösung 5 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Es entwich constant Ammoniak. Nach dem Erkalten konnten der Flüssigkeit etwa 2 gr Lacton mit Aether entzogen werden. Dieselbe wurde nun nach Ansäuren und kurzem Erwärmen nochmals mit Aether ausgeschüttelt. Letzterer hinterliess eine neue Menge von Lacton (etwa 1 gr). Es war also nach 5stündigem Erhitzen noch ca. ein Drittel der Ammoniakverbindung unzersetzt geblieben.

Sättigt man eine Lösung des Lactons in absolutem Alkohol mit trockenem Ammoniakgas bei gewöhnlicher Temperatur, so bildet sich, auch wenn man die gesättigte Lösung mehrere Tage gut verschlossen stehen lässt, keine Spur des Ammoniakderivates. Ebensowenig verbindet sich das Lacton in wasserfreier ätherischer Lösung mit Ammoniak. Setzt man jedoch zur alkoholischen oder ätherischen Lösung einige Tropfen Wasser und leitet dann Ammoniak ein, so wird das Lacton quantitativ in die Amidoverbindung übergeführt.

Während also eine wässrige Ammoniaklösung schon bei gewöhnlicher Temperatur mit dem Lacton reagirt, findet in alkoholischer Lösung erst bei 100° Einwirkung statt, vorausgesetzt, dass jede Feuchtigkeit ferngehalten wird.

γ-Oxycapronsaures Ammonium.

Da dieses Salz nicht aus dem Lacton direct erhalten werden konnte, wurde seine Darstelluug auf folgende Weise

versucht: Heisse Lösungen von γ-oxycapronsaurem Baryum und neutralem schwefelsaurem Ammonium wurden mit einander gemischt, bis in einer filtrirten Probe der Flüssigkeit weder durch Schwefelsäure noch durch Chlorbaryum eine Trübung entstand. Die vom schwefelsauren Baryum abfiltrirte Lösung wurde im Vakuum über Schwefelsäure zum Verdunsten gebracht. Es blieb ein krystallinischer Rückstand, welcher nach Ausschütteln mit Aether aus absolutem Alkohol umkrystallisirt wurde.

Eine Analyse der so gereinigten Substanz ergab die gewünschte Zusammensetzung:

0,2615 gr Substanz lieferten 0,4610 gr CO^2 und 0,2285 gr H^2O.

	Berechnet für: $C^6H^{15}O^3N$	Gefunden:
C	48,32	48,07
H	10,07	9,71.

Das Salz ist äusserst hygroskopisch. Der Schmelzpunkt liegt bei 90°. Bei dieser Temperatur beginnt auch bereits die Zersetzung. Wird der Körper in einem Destillirkölbchen im Paraffinbade auf 100° erhitzt, so entwickelt sich stürmisch Ammoniak; zugleich destillirt Wasser über. Nach einer halben Stunde war die Zersetzung von 3 gr Substanz beendet. Den Rückstand bildete reines Caprolacton vom Siedepunkte 220°. In gleicher Weise zersetzt sich das oxysaure Salz beim Eindampfen seiner wässrigen Lösung. Beim Stehenlassen mit concentrirtem wässrigem Ammoniak verändert sich dasselbe nicht. Mit verdünnter Natronlauge versetzt, entwickelt die Verbindung schon in der Kälte Ammoniak. Wird sie im Exsiccator aufbewahrt, so tritt eine langsame Dissociation ein unter Bildung von Caprolacton.

Hydrosorbinsaures Ammonium.

Dieses Salz ist mit der Ammoniakverbindung des Caprolactons isomer. Zu seiner Darstellung wurde trockenes Ammoniakgas in eine ätherische Lösung von Hydrosorbinsäure eingeleitet. Die Verbindung schied sich in weissen Flocken aus. Sie wurde durch Waschen mit absolutem Aether und Abpressen gereinigt.

Schmelzpunkt und Zersetzungspunkt liegen bei ca. 96°.

Beim Aufbewahren im Exsiccator zersetzt sie sich rasch in Hydrosorbinsäure und Ammoniak. An feuchter Luft ist sie äusserst zerfliesslich.

Theoretische Betrachtungen.

Für die Ammoniakverbindung des Caprolactons lassen sich die beiden folgenden Formeln aufstellen:

I. $C^2H^5 — \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}} — CH^2 — CH^2 — CONH^2$

II. $C^2H^5 — \underset{\displaystyle NH^2}{\underset{|}{CH}} — CH^2 — CH^2 — COOH$

Die vorstehenden Untersuchungen geben keinen Aufschluss darüber, welcher dieser Formeln der Vorzug zu geben ist. Ebensowenig lassen die Arbeiten der Herren Morris [1]) und Rasch [2]), welche gleichzeitig mit mir ihre Untersuchungen über diese Körperklasse im hiesigen Laboratorium begannen, einen Entscheid über deren Constitution zu. Ersterer gelangte beim Phenylbutyrolacton, Letzterer beim Valerolacton zu einer mit der des Caprolactons analogen Ammoniakverbindung.

---

[1]) Berichte 17, 201.

[2]) Dissertation, Strassburg 1885.

Auch Einhorn[1]) und Basler[2]) erhielten durch Einwirkung von Ammoniak auf die von ihnen kürzlich dargestellten β-Lactone Verbindungen, welche sie als Säureamide auffassen. Einen Beweis für diese Auffassung haben sie jedoch nicht gebracht.

Durch zwei in letzter Zeit publicirte Arbeiten ist es sehr wahrscheinlich gemacht, dass die Producte der Einwirkung von Ammoniak auf die Lactone Säureamide sind. Es sind dies die Arbeiten von Neugebauer[3]) und von Wolff.[4])

Ersterer zeigte, dass das aus dem γ-Oxyvaleriansäureäther durch Einwirkung von Ammoniak gebildete Amid mit der aus dem Valerolacton erhaltenen Ammoniakverbindung identisch ist; Letzterer erbrachte den sicheren Nachweis, dass Ammoniak das α-Angelikalacton in Laevulinsäureamid überführt.

Einwirkung von Natriumäthylat auf das Caprolacton.

Mischt man 10 gr Caprolacton mit einer Lösung von 2 gr Natrium in 20 gr absolutem Alkohol (1 Atom Natrium auf 1 Molekül Lacton), so erwärmt sich die Masse unter Gelbfärbung. Beim Verdunsten des Alkohols im Vakuum scheidet sich eine amorphe Natriumverbindung ab, welche sehr zerfliesslich an feuchter Luft ist. Nach mehrmaligem Behandeln mit absolutem Aether war dieselbe rein weiss. Der abgehobene Aether hinterliess keinen Rückstand. Das Lacton war also vollständig in Verbindung getreten.

---

[1]) Berichte 16, 2645 ; 17, 2023.
[2]) Berichte 17, 1494.
[3]) Ann. d. Chemie 227, 97.
[4]) Ann. d. Chemie 229, 249.

Die wässrige Lösung der Natriumverbindung trübt sich beim Ansäuern. Durch Aether konnte der sauren Lösung ein Oel entzogen werden, welches nach dem Trocknen mit kohlensaurem Kalium der Destillation unterworfen wurde. Es ging zum grössten Theil bei 220° über und war auch in seinen übrigen Eigenschaften mit dem Caprolacton identisch.

In dem Destillirkölbchen blieb eine geringe Menge eines in kalter Natronlauge unlöslichen Oeles zurück.

Ganz anders verläuft die Reaction, wenn man eine Lösung des Lactons in Natriumäthylat (im oben angegebenen Verhältniss) drei bis vier Stunden auf dem Wasserbade unter Abhaltung von Feuchtigkeit erwärmt. Nach dem Abdestilliren des überschüssigen Alkohols im Paraffinbade bei 120° bleibt dann eine gelbgefärbte Gallerte zurück, deren wässrige Lösung beim Ansäuern ein schweres Oel abscheidet. Dasselbe ist sowohl in Wasser wie in kalter Natronlauge unlöslich. Die Beschreibung dieses Körpers wird später gegeben werden.

Im Vakuum verwandelt sich die gelbe Gallerte bald in eine feste, amorphe Masse, welche ganz ähnliche Eigenschaften zeigt, wie die mit Natriumäthylat in der Kälte erhaltene Verbindung.

Sie ist in Wasser, Alkohol und Chloroform äusserst leicht-, in absolutem Aether dagegen schwerlöslich. Nach wiederholtem Waschen mit letzterem ist der Körper rein weiss und ziemlich luftbeständig.

0,2432 gr Substanz lieferten 0,1007 gr Na^2SO^4, entsprechend 13,40% Natrium.

0,2915 gr Substanz lieferten 0,1205 gr Na^2SO^4, entsprechend 13,38% Natrium.

Diese Analysen können nun über die Zusammensetzung der Natriumverbindung nichts aussagen, da dieselbe, wie sich bei der weiteren Untersuchung herausstellte, nicht einheitlich ist.

Säuert man nämlich ihre wässrige Lösung an, so werden, ausser dem schon erwähnten, in Wasser und kalter Natronlauge unlöslichen Oel, harzige Producte und eine ziemliche Menge von unverändertem Lacton freigemacht, welch' letzteres als Natriumverbindung oder oxysaures Salz vorhanden sein musste.

Versucht man das ausgeschiedene Oel aus der sauren Flüssigkeit mit Wasserdämpfen überzudestilliren, so zersetzt es sich rasch unter Bildung eines auf dem Wasser schwimmenden, mit den ersten Wasserdämpfen flüchtigen Oeles von angenehm anisartigem Geruch. Dieser Körper ist das nächst höhere Homologe des von Rasch[1]) aus dem Valerolacton dargestellten s. g. Nonyloxetons. Ich will ihm desshalb vorläufig den Namen „Undecyloxeton" beilegen.

Erhitzt man die wässrige Lösung der Natriumverbindung kurze Zeit zum Sieden und säuert sie dann nach vollständigem Abkühlen an, so scheidet sich keine Spur des schweren Oeles, sondern nur Undecyloxeton aus.

Die Natriumverbindung verwandelt sich also beim Kochen ihrer wässrigen Lösung in eine andere, bis jetzt nicht isolirte Verbindung, welche beim Ansäuren direct Undecyloxeton liefert.

Undecyloxeton.

Zur Darstellung dieser Verbindung verfährt man am besten in folgender Weise:

Die von Alkohol durch Erhitzen im Paraffinbad möglichst befreite gallertartige Natriumverbindung wird in heissem Wasser gelöst, und die Lösung nach dem Ansäuren kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Das ausgeschiedene Undecyloxeton wird mit Wasserdämpfen übergetrieben, nach Ab-

[1]) Dissertation, Strassburg 1885.

heben von dem wässrigen Destillate mit Natronlauge tüchtig durchgeschüttelt, um es von etwas beigemengtem Lacton zu befreien, und dann mit ausgeglühtem kohlensaurem Kalium entwässert.

Das so gereinigte Product destillirt vollständig bei 209° (Hg ganz in Dampf) über.

Aus 10 gr Caprolacton wurden nach diesem Verfahren 5,5 gr Undecyloxeton erhalten.

I. 0.2023 gr Substanz gaben 0.5298 gr CO^2 und 0,1932 gr H^2O.

II. 0,1503 gr Substanz gaben 0,3955 gr CO^2 und 0,1467 gr H^2O.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C^{11}H^{20}O^2$:	I.	II.
C 71,74	71,43	71,77
H 10,87	10,63	10,85

Eine Dampfdichtebestimmung nach dem V. Meyer'schen Verdrängungsverfahren im Paraffinbade ergab die Molekulargrösse $C^{11}H^{20}O^2$:

Berechnet für:	Gefunden:
$C^{11}H^{20}O^2$	
6,36	6,10.

Das Undecyloxeton ist also durch Vereinigung von 2 Molekülen Caprolacton unter Abspaltung von 1 Molekül Kohlensäure entstanden.

Eigenschaften.

Das Undecyloxeton ist ein farbloses, leichtflüssiges Liquidum von angenehmem Geruche. In Wasser ist dasselbe sehr schwer löslich. 1 Theil Undecyloxeton löst sich in 380 Theilen Wasser von 15°. Die wässrige Lösung reagirt neutral. Schon bei gelindem Erwärmen derselben tritt durch Ausscheidung eines Theiles des gelösten Körpers

eine starke milchige Trübung ein, welche bei etwa 80° wieder verschwindet.

Das Undecyloxeton zeigt also hier ein auch den Lactonen eigenthümliches Verhalten.

Von den meisten Lösungsmitteln, wie Alkohol, Aether, Chloroform, wird dasselbe leicht aufgenommen. Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren bleibt es ebenso wie beim Kochen mit Kalilauge oder Barytwasser unverändert. 1 gr der Verbindung wurde nach zehnstündigem Kochen mit conc. Barytwasser völlig unangegriffen wiedergewonnen.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Undecyloxeton unter Erwärmung auf; durch Zusatz von Wasser wird es aus dieser Lösung vollständig wieder abgeschieden.

Aus ammoniakalischer Silberlösung wird durch Zusatz von Undecyloxeton metallisches Silber ausgeschieden.

In einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium löst sich das Undecyloxeton bei häufigem Umschütteln langsam auf. 1gr der Verbindung brauchte, mit dem gleichen Volumen der Salzlösung versetzt, 6 Tage zur völligen Lösung. Es entsteht eine zähflüssige Masse, aus welcher sich durch Aether nichts ausziehen lässt. Das Reactionsproduct konnte auf keine Weise isolirt werden. Beim Erwärmen mit Sodalösung zersetzt es sich unter Rückbildung des Undecyloxetons.

Salzsaures Hydroxylamin wirkt weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei 100° auf den Körper ein. Auch beim Erhitzen mit 2 Molekülen salzsauren Hydroxylamins in einer zugeschmolzenen Röhre auf 130° fand noch keine Einwirkung statt. Nach dreistündigem Erhitzen auf 160° hatte sich eine reichliche Menge von Salmiak abgeschieden; ein Theil des Undecyloxetons war unter Bildung von Kohle zersetzt, der Rest wurde unverändert wieder erhalten.

Versuche mit freiem Hydroxylamin wurden bis jetzt nicht ausgeführt.

Mit überschüssiger, nach den Angaben von E. Fischer[1]) bereiteter, essigsaurer Phenylhydrazinlösung geschüttelt, nimmt das Undecyloxeton bald eine zähflüssige Beschaffenheit an. Am Boden des Gefässes setzt sich ein gelbes Oel ab. Dasselbe wurde nach Abgiessen der überstehenden Flüssigkeit und mehrmaligem Waschen mit Wasser im Exsiccator getrocknet. Weder durch längeres Stehenlassen über Schwefelsäure, noch durch Abkühlen auf —18° war es zum Erstarren zu bringen. Es zeigte noch den dem Undecyloxeton eigenthümlichen Geruch. Ob letzteres mit dem Phenylhydrazin in Reaction getreten war, oder nur von dem öligen Product, welches vielleicht ein Zersetzungsproduct der wenig beständigen Phenylhydrazinlösung ist, in Lösung gehalten wurde, konnte nicht entschieden werden.

Auch aus der Lösung des Undecyloxetons in freiem Phenylhydrazin liess sich kein Einwirkungsproduct isoliren.

Essigsäure-Anhydrid lässt das Undecyloxeton in der Kälte wie in der Wärme unverändert.

Benzoylchlorid wirkt erst bei 200° auf dasselbe ein. Es entweicht Chlorwasserstoffgas unter Ausscheidung von Benzoesäure und Bildung eines braunen, dickflüssigen Oeles, welches sich auch in kochender Natronlauge nicht löst.

Es ist also weder mit Essigsäure-Anhydrid noch mit Benzoylchlorid ein Ester zu erhalten.

Wasserstoff im stat. nasc. ist ohne Einwirkung auf das Undecyloxeton, denn es wird weder durch Eintragen von überschüssigem Natriumamalgam in seine alkoholisch-wässrige Lösung, noch durch Auflösung von Natrium in seiner Lösung in absolutem Alkohol verändert.

Aus letzterem Versuche geht zugleich hervor, dass das Undecyloxeton sich auch gegen Natriumäthylat völlig indifferent verhält.

---

[1]) Berichte 17, 572.

Verhalten gegen Bromwasserstoffsäure.

Wird das Undecyloxeton mit dem gleichen Volumen bei 0° gesättigter, wässriger Bromwasserstoffsäure versetzt, so findet sogleich unter Erwärmen Lösung statt.

Die Lösung trübt sich jedoch bald durch Ausscheidung kleiner Oeltröpfchen, welche sich nach und nach auf der Flüssigkeit zu einer klaren, schön blau gefärbten Oelschicht vereinigen. Bildung und Abscheidung dieses Körpers waren bei Anwendung von 3 gr Undecyloxeton in 2 Stunden vollendet.

Wird derselbe nach dem Abheben auf 0° abgekühlt, so erstarrt er zu einer strahlig krystallinischen Masse, welche bei Zimmertemperatur wieder flüssig wird. Nach wiederholtem Abpressen jedoch zwischen Fliesspapier und Umkrystallisiren aus Chloroform wurde das Product in farblosen, spiessigen Krystallen erhalten, welche den Schmelzpunkt 35° zeigten.

I. 0,2424gr Substanz lieferten 0,3616gr CO^2 und 0,1332 gr H^2O.

II. 0,3200gr Substanz lieferten 0,3676gr AgBr.

Berechnet für $C^{11}H^{20}Br^2O$:		Gefunden: I.	II.
C	40,24	40,64	—
H	6,09	6,11	—
Br	48,78	—	48,75

Die Einwirkung von Bromwasserstoff auf das Undecyloxeton geht also nach folgender Gleichung vor sich:

$$C^{11}H^{20}O^2 + 2\,HBr = C^{11}H^{20}Br^2O + H^2O.$$

Beim Kochen mit Wasser zersetzt sich die Verbindung unter Rückbildung des Undecyloxetons. Ebenso wird letzteres beim Einwirken von Natriumamalgam regenerirt. Durch

Schütteln mit Sodalösung wird die Substanz in der Kälte nicht verändert. Beim Erwärmen entsteht Undecyloxeton.

In Wasser ist dieselbe unlöslich, in Alkohol, Aether und Chloroform dagegen leicht löslich.

Oxydation mit Salpetersäure.

2,5gr Undecyloxeton wurden mit einem Ueberschuss von verdünnter Salpetersäure (1 Vol. conc. NO^3H: 2 Vol. H^2O) in einem Kölbchen mit aufgesetzter Glasröhre auf dem Wasserbade erwärmt. Nach etwa einer halben Stunde trat plötzlich eine heftige Reaction ein. Die Flüssigkeit gerieth unter Entwicklung rother Dämpfe ins Sieden. Nach einigen Minuten war die Einwirkung beendet; die aufschwimmende Schicht von Undecyloxeton war verschwunden, dagegen hatte sich am Boden des Kölbchens ein gelbes Oel abgeschieden.

Die Flüssigkeit wurde mehrmals mit alkoholfreiem Aether ausgeschüttelt. Bei der Neutralisation des Aetherrückstandes mit Sodalösung blieb ein gelbes Oel ungelöst, welches den für das Caprolacton charakteristischen Geruch hatte. Dasselbe wurde nach dem Abheben mit kohlensaurem Kalium entwässert und dann destillirt. Es ging constant bei 220° über.

0,2147gr Substanz gaben 0,4945gr CO^2 und 0,1684gr H^2O.

	Berechnet für: $C^6H^{10}O^2$:	Gefunden:
C	63,16	62,83
H	8,77	8,71

Es wurden so 0,9gr reines Caprolacton gewonnen.

Aus der von Lacton befreiten, verdünnten Sodalösung wurde nach dem Ansäuern ein Theil des Wassers abdestil-

lirt. Das sauer reagirende Destillat wurde mit kohlensaurem Calcium neutralisirt, filtrirt und dann eingedampft. Es hinterblieb ein Calciumsalz in weissen Krusten. Dasselbe wurde zur Entfernung von etwa beigemengtem oxycapronsaurem Salz mit absolutem Alkohol ausgeschüttelt, dann in wenig Wasser gelöst und mit Silberlösung versetzt. Das ausgeschiedene flockige Silbersalz wurde nach Absaugen und kurzem Auswaschen in siedendem Wasser gelöst. Dabei wurde ein kleiner Theil zu metallischem Silber reducirt. Beim Abkühlen der filtrirten Lösung schied sich das Silbersalz in weissen Blättchen ab.

Eine Silberbestimmung des so gereinigten, bei 80° getrockneten Körpers ergab folgendes Resultat:

0,2967gr Substanz lieferten 0,1779gr Ag.

Berechnet für: $C^2 H^5 COO Ag$:	Gefunden:
Ag 59,67	59,96

Die gebildete Säure scheint also Propionsäure zu sein. Ein sicherer Nachweis dafür konnte wegen Mangels an Material nicht erbracht werden.

Condensirtes Caprolacton.

Die wässrige Lösung der in der Wärme erhaltenen Natriumverbindung scheidet, wie schon erwähnt, beim Ansäuren ein gelbes, in kalter Natronlauge unlösliches Oel ab, welches sich leicht unter Bildung von Undecyloxeton zersetzt.

Um dieses Oel in reinem Zustande darzustellen, löst man die Natriumverbindung in kaltem Wasser auf, säuert die mit Eiswasser gekühlte Lösung an und zieht das ausgeschiedene Product mit Aether aus. Letzteren lässt man bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten. Den Aetherrückstand schüttelt man zur Entfernung von beigemengtem

Caprolacton mit Natronlauge, dann einige Male mit etwas Wasser, löst ihn in absolutem Alkohol, filtrirt uud trocknet ihn nach dem Verdunsten des Alkohols über Schwefelsäure im Vakuum bis zu constantem Gewicht.

Das so gereinigte farblose Oel wurde analysirt:

I. 0,2244gr Substanz gaben 0,5634gr CO^2 und 0,1744gr H^2O.

II. 0,2386gr Substanz gaben 0,5991gr CO^2 und 0,1859gr H^2O.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C^{12}H^{18}O^3$:	I.	II.
C 68,57	68,49	68,48
H 8,57	8,64	8,67

Die Verbindung ist also durch Vereinigung von 2 Molekülen Caprolacton unter Abspaltung von 1 Molekül Wasser entstanden:

$$2\ (C^6H^{10}O^2) = C^{12}H^{18}O^3 + H^2O.$$

Da sie ausserdem lactonartige Eigenschaften besitzt, so möge sie, bis durch weitere Untersuchungen ihre Constitution aufgeklärt ist, den Namen „condensirtes Caprolacton" führen.

Eigenschaften.

Das condensirte Caprolacton ist ein farbloses, zähflüssiges Oel, welches beim Abkühlen auf —18° noch nicht erstarrt. Es destillirt erst über 300° unter geringer Zersetzung über. In Wasser ist dasselbe schwer-, in Alkohol und Aether leicht löslich. Die wässrige Lösung reagirt neutral. Beim Kochen mit Wasser bleibt der Körper vollkommen unverändert. Mit Wasserdämpfen ist er nur wenig flüchtig. Erhitzt man ihn jedoch mit Wasser, dem einige Tropfen Salzsäure oder Schwefelsäure zugesetzt sind, so zersetzt er sich rasch unter Bildung des Undecyloxetons.

In kalter Natronlauge ist das condensirte Caprolacton unlöslich. Beim Erwärmen damit auf dem Wasserbade konnten 5gr desselben in Verlauf von einer Stunde gelöst werden. Beim Ansäuern einer solchen Lösung in der Kälte scheidet sich eine krystallisirte Säure aus, welche äusserst leicht unter Abspaltung von Kohlensäure in das Undecyloxeton übergeht. Ich habe ihr den Namen „Dihexonsäure“ gegeben.

Verhalten gegen Bromwasserstoffsäure.

In dem gleichen Volumen bei 0° gesättigter, wässriger Bromwasserstoffsäure löst sich das condensirte Caprolacton rasch auf. Nach einigen Stunden beginnt in der Lösung eine Gasentwicklung unter gleichzeitiger Abscheidung eines öligen Productes. Nach Verlauf von 48 Stunden war die Reaction bei Anwendung von 2gr condensirten Lactons beendet.

Das ausgeschiedene, gelbgefärbte Oel zeigt alle Eigenschaften des aus dem Undecyloxeton durch Einwirkung von Bromwasserstoff erhaltenen Körpers. Auf 0° abgekühlt, erstarrt es bald zu einer krystallinischen Masse, welche bei Zimmertemperatur wieder flüssig wird. Nach dem Abpressen und Umkrystallisiren aus Chloroform schmilzt die Substanz bei 35°.

Ihre Bildung entspricht folgender Gleichung:

$$C^{12} H^{18} O^3 + 2\,H\,Br = C^{11} H^{20} Br^2 O + C\,O^2.$$

Dihexonsäure.

Zur Darstellung dieser Säure wird das condensirte Lacton, welches vollständig von Caprolacton befreit sein

muss, in Natronlauge gelöst, die Lösung durch Schütteln mit Aether von etwas gebildetem Undecyloxeton befreit und dann nach dem Abkühlen auf 0° angesäuert. Das auf der Flüssigkeit abgeschiedene Oel wird mit alkoholhaltigem Aether aufgenommen. Beim Verdunsten des letzteren bei Zimmertemperatur krystallisirt die Säure in farblosen, dickprismatischen Formen aus. Sie wird durch mehrmaliges Ausschütteln mit absolutem Aether und Umkrystallisiren aus Aether-Alkohol gereinigt.

Auf diese Weise wurden aus 6gr des condensirten Caprolactons 4gr reine Dihexonsäure erhalten.

0,2060gr Substanz gaben 0,4765gr CO^2 und 0,1605gr H^2O.

Berechnet für: $C^{12}H^{20}O^4$		Gefunden:
C	63,16	63,11
H	8,77	8,66

Die Säure entsteht also aus dem condensirten Caprolacton durch Aufnahme von 1 Molekül Wasser:

$$C^{12}H^{18}O^3 + H^2O = C^{12}H^{20}O^4.$$

Sie ist mit dem Caprolacton polymer.

Eigenschaften.

Die Dihexonsäure schmilzt bei 106°. Beim Erhitzen über ihre Schmelztemperatur zersetzt sie sich unter Abspaltung von Kohlensäure in Undecyloxeton:

$$C^{12}H^{20}O^4 = C^{11}H^{20}O^2 + CO^2.$$

1gr der Verbindung war nach einstündigem Erhitzen auf 120° vollständig in Undecyloxeton übergeführt.

In reinem Zustande ist die Säure luftbeständig. In Alkohol und Chloroform löst sie sich leicht auf, in Wasser sowie in alkoholfreiem Aether ist sie unlöslich.

Bei gelindem Erwärmen mit Wasser geht sie langsam, beim Kochen damit rasch in das Undecyloxeton über. In letzteren Körper verwandelt sie sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man sie mit angesäuertem Wasser stehen lässt.

Von verdünnter Sodalösung wird die Dihexonsäure leicht aufgenommen. Beim Ansäuern dieser Lösung scheidet sie sich unverändert wieder ab.

Aus der Untersuchung ihrer Salze ergibt sich, dass sie einbasisch ist. In das condensirte Caprolacton konnte sie auf keine Weise zurückverwandelt werden.

Natriumamalgam, auch in grossem Ueberschuss angewandt, ist ohne Einwirkung auf die alkoholisch-wässrige Lösung der Säure.

Calciumsalz.

Die Dihexonsäure wurde durch Digeriren mit Kalkmilch gelöst, der überschüssige Kalk durch Einleiten von Kohlensäure gefällt und nach kurzem Aufkochen filtrirt. Das Filtrat musste im Vakuum eingedunstet werden, da beim Abdampfen auf dem Wasserbade Zersetzung in Undecyloxeton unter Abscheidung von kohlensaurem Calcium stattfindet. Aus der concentrirten Lösung schied sich das Calciumsalz in amorphen, harten Krusten aus. Durch Lösen in absolutem Alkohol, Filtriren und Verdampfen im Exsiccator wurde das Salz rein erhalten.

0,2360gr Substanz lieferten 0,0677gr $CaSO^4$.

Berechnet für $(C^{12}H^{19}O^4)^2Ca$:	Gefunden:
Ca 8,10	8,43.

Baryumsalz.

Dasselbe wurde durch Auflösen der Dihexonsäure in Barytwasser dargestellt und auf dieselbe Weise isolirt und gereinigt, wie das Calciumsalz. Sowohl aus wässriger wie aus alkoholischer Lösung scheidet es sich als glasartige, fest an den Wänden des Gefässes haftende Masse aus.

Nach dem Trocknen der Substanz bei 100° wurde der Baryumgehalt bestimmt:

0,2544 gr Substanz gaben 0,1004 gr $BaSO^4$.

Berechnet für: $(C^{12}H^{19}O^4)^2Ba$	Gefunden:
Ba 23,18	23,20.

Silbersalz.

0,5 gr feinzerriebener Säure wurden mit verdünnter Ammoniaklösung neutralisirt. Die erhaltene Lösung schied auf Zusatz von Silbernitratlösung ein weisses, flockiges Silbersalz ab. Dasselbe wurde nach Absaugen und Auswaschen mit kaltem Wasser zuerst im Exsiccator, dann bei 70° bis zu constantem Gewicht getrocknet und dann analysirt.

I. 0,2894 gr Substanz gaben 0,4554 gr CO^2, 0,1440 gr H^2O und 0,0934 gr Ag.

II. 0,2876 gr Substanz gaben 0,0931 gr Ag.

Berechnet für: $C^{12}H^{19}O^4Ag$		Gefunden: I.	II.
C	42,99	42,92	—
H	5,67	5,53	—
Ag	32,24	32,27	32,37

Das Salz ist ziemlich lichtbeständig. In kaltem Wasser ist es unlöslich, in Alkohol leichtlöslich. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung bleibt es in amorphen, blumenkohlartigen Aggregaten zurück. Wird die Verbindung

auf 100° erhitzt oder mit Wasser gekocht, so zersetzt sie sich unter Schwarzfärbung.

Die Dihexonsäure ist entweder die Oxysäure des condensirten Caprolactons oder die damit isomere Ketonsäure. Ihre Salze mussten sich aller Voraussicht nach mit denen des condensirten Caprolactons identisch zeigen. Die nachfolgend beschriebenen Salze letzterer Verbindung haben nun auch dieselbe Zusammensetzung wie diejenigen der Dihexonsäure, die Baryumsalze verhalten sich jedoch etwas verschieden. Es beruht dies wahrscheinlich nur auf einer geringen Verunreinigung des aus dem condensirten Caprolacton erhaltenen Baryumsalzes.

Baryumsalz des condensirten Caprolactons.

Die Darstellung desselben ist mit Schwierigkeiten verknüpft. Beim Erwärmen mit Barytwasser auf dem Wasserbad zersetzt sich nämlich ein Theil des condensirten Caprolactons in Undecyloxeton unter Abscheidung von kohlensaurem Baryum. Letzteres umhüllt das noch vorhandene condensirte Lacton, welches sich in Folge dessen nur schwer in dem Barytwasser löst.

Nach zweistündigem Erwärmen wurde der überschüssige Baryt mit Kohlensäure entfernt. Die abfiltrirte Lösung hinterliess beim Eindunsten im Vakuum eine Gallerte, welche nach einiger Zeit zu einer harten, glasigen Masse erstarrte. Dieselbe wurde in absolutem Alkohol gelöst, die Lösung filtrirt und dann zur Trockne verdunstet. Der Rückstand wurde nach dem Pulvern im Vakuum getrocknet.

0,3055 gr Substanz gaben 0,1220 gr Ba SO^4.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C^{12} H^{19} O^4)^2 Ba$.	
Ba 23,18	23,50.

Beim Erwärmen auf 100° zersetzt sich das Salz langsam unter Bildung eines braunen, flüchtigen Oeles von unangenehmem Geruche.

Natriumsalz des condensirten Caprolactons.

Dieses Salz lässt sich der Lösung des condensirten Caprolactons in Natronlauge durch 8- bis 10maliges Ausschütteln mit Aether, dem etwa 1/5 seines Volumens an Alkohol zugesetzt ist, in ziemlicher Menge entziehen. Beim Abdestilliren des abgehobenen Aether-Alkohols auf dem Wasserbade krystallisirt es in farblosen, strahlenförmig gruppirten Nädelchen aus. Nach öfterem Ausschütteln mit Aether und Umkrystallisiren aus Alkohol wurde das Salz bei 80° getrocknet und dann analysirt.

0,1773 gr Substanz lieferten 0,0493 gr Na^2SO^4.

Berechnet für: $C^{12}H^{19}O^4Na$.	Gefunden:
Na 9,20	9,02.

Die wässrige Lösung des Salzes zersetzt sich beim Kochen langsam unter Bildung von Undecyloxeton.

Verhalten der dihexonsauren Salze gegen Kohlensäure.

Aus je 2 gr Dihexonsäure waren nur 0,7 gr Calciumsalz resp. 0,8 gr Baryumsalz erhalten worden. Diese schlechte Ausbeute legte die Vermuthung nahe, dass ein Theil der Salze sich noch in den bei Entfernung des überschüssigen Calcium- resp. Baryumhydroxydes entstandenen Niederschlägen befinde. Die letzteren wurden desshalb mehrmals mit Alkohol ausgezogen. Der Alkohol hinterliess nun merk-

würdigerweise nicht die erwarteten Salze, sondern ein krystallinisches Product, welches alle Eigenschaften der Dihexonsäure zeigte. Dieselbe konnte nur durch die eingeleitete Kohlensäure in Freiheit gesetzt worden sein.

Um hierüber in's Klare zu kommen, wurden 0,5 gr Dihexonsäure mit Sodalösung genau neutralisirt und dann ein langsamer Kohlensäurestrom durch die Lösung geleitet. Die Dihexonsäure begann sich sogleich in kleinen Krystallen auszuscheiden. Nach etwa 10 Minuten war sie quantitativ ausgefällt.

Ebenso verhalten sich die Lösungen der Säure in Natronlauge und kohlensaurem Ammonium gegen Kohlensäure.

Wendet man einen Ueberschuss dieser Lösungsmittel an, so wird auch bei stundenlangem Einleiten von Kohlensäure keine Spur der Dihexonsäure ausgefällt.

Ein ähnliches Verhalten ist meines Wissens nur bei einigen essigsauren Salzen bekannt. So wird aus einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Natrium durch Einleiten von Kohlensäure kohlensaures Natrium ausgeschieden und Essigsäure in Freiheit gesetzt.

Verhalten der Dihexonsäure gegen Bromwasserstoffsäure.

Die feingepulverte Säure löst sich in wässriger, bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure leicht auf. Nach einigen Stunden treten dieselben Erscheinungen ein, wie bei der Lösung des condensirten Caprolactons in Bromwasserstoff. Unter Kohlensäureentwicklung beginnt sich ein Oel auszuscheiden, dessen Bildung nach etwa 48 Stunden vollendet ist. Dasselbe zeigt genau das Verhalten des aus dem Undecyloxeton sowie aus dem condensirten Caprolacton erhaltenen gebromten Productes. Es erstarrt bei 0° zu einer

krystallinischen Masse, welche nach Abpressen und mehrmaligem Umkrystallisiren aus Chloroform bei 35° schmilzt.

Bromwasserstoffsäure wirkt also nach folgender Gleichung auf die Dihexonsäure ein:

$$C^{12}H^{30}O^4 + 2\,HBr = C^{11}H^{20}Br^2O + CO^2 + H^2O.$$

Essigsaure Phenylhydrazinlösung sowohl, wie freies Phenylhydrazin lassen die Dihexonsäure unverändert. Auch salzsaures Hydroxylamin ist ohne Einwirkung auf dieselbe.

Aus den vorstehenden Versuchen geht hervor, dass Natriumäthylat gegen das Caprolacton ein ganz anderes Verhalten zeigt, wie gegen Cumarin einerseits, gegen Terebinsäureaether und Isocaprolacton andererseits.

Die beschriebenen Condensationsproducte des Caprolactons haben einen von allen bis jetzt bekannten Körperklassen so abweichenden Charakter, dass sich nur schwer ein Urtheil über ihre Bildung und Constitution fällen lässt. Ich hoffe jedoch durch weitere Untersuchungen die Natur dieser interessanten Verbindungen aufklären zu können.

LEBENSLAUF.

Der Verfasser vorstehender Arbeit wurde am 5. Juni 1862 zu Bingen am Rhein als Sohn des Grossherzogl. Hess. Notars Georg Bernhard Dubois geboren.

Nach Absolvirung der Vorklassen der Binger Realschule trat er nach der Uebersiedlung seines Vaters nach Wiesbaden 1874 in das dortige Königliche Gymnasium ein. Er verliess dasselbe im Jahre 1880 mit der Berechtigung zum einjährig-freiwilligen Dienste, um sich dem Studium der Chemie zu widmen.

Zuerst besuchte er das chemische Laboratorium des Herrn Geh. Hofrath Prof. Dr. Fresenius, welcher Anstalt er drei Semester angehörte, und bezog dann im Herbst 1881 die Kaiser-Wilhelms-Universität zu Strassburg, wo er unter der Leitung der Herren Professoren Dr. Dr. Bücking, Fittig, Groth, Kohlrausch, Kundt und Rose arbeitete.

Diesen seinen verehrten Lehrern spricht Verfasser hiermit seinen aufrichtigen Dank aus.